

高温高压下のアルコール 水 2 成分溶液の密度測定

山口 敏男*・山本 信隆・下平 誠・吉田 亨次

(平成16年 5月31日受理)

Density Measurements of Alcohol-Water Binary Solutions at High Temperatures and High Pressures

Toshio YAMAGUCHI*, Nobutaka YAMAMOTO, Makoto SHIMOHIRA and Koji YOSHIDA

(Received May 31, 2004)

Abstract

We have developed an apparatus for measurements of solution densities under high-temperature and high-pressure conditions including the supercritical state. With the apparatus, densities of aqueous mixtures of methanol and ethanol were measured over a temperature range of 373~633 K and a pressure range of 10~70 MPa.

序 論

超臨界水 (臨界点 $T_C=647$ K, $P_C=22.06$ MPa, $\rho_C=0.322$ g/cm³) は, 常温常圧の水と異なり, 有機物質の溶解性や, 気体の拡散性, 並びに, 高い熱伝導性など特異な性質を持つ. 近年, 超臨界水を環境にやさしい反応溶媒として用いた, PCB (ポリクロロビフェニル) やダイオキシンなど難分解性塩素化合物の分解, 汚泥の処理などの工業プロセスが大きな注目を集めている[1,2]. 一方, 山崎らによる超臨界水中での PCB 分解反応実験において, メタノールをエントレーナー (添加剤) して加えると, PCB の分解率がより温和な条件で大きく向上することが明らかになった[3,4]. 我々は, このエントレーナー効果の要因を明らかにするために, 水-アルコール二成分溶液の X 線回折や小角中性子散乱測定を亜臨界及び超臨界域で行っ

ている. これらのデータ解析には, 測定した熱力学条件下での溶液密度の情報が必要不可欠である. 特に, 中性子散乱実験では重水素化溶媒を用いる. しかしながら, 広い高温高压条件下における密度について, 単一溶媒の報告例はあるが, 種々の組成における混合溶媒の報告はほとんど無い.

本研究では, 高温高压下での溶媒の密度測定装置を製作し, 高温高压下での水-メタノール (メタノールモル分率 $x_M=0.3$), および水-エタノール (エタノールモル分率 $x_E=0.2$) 混合溶液の密度を測定した.

実験方法

1. 密度測定装置

高温高压下の溶液密度を測定するために開発された PVT 装置の概念図を Fig. 1 に示す. 測定の

最高温度は673K, 最高圧力は95 MPaである. 昇圧は, ハンドル式と手押し式を併用した高圧ポンプA (光高圧機器製) により行った. 圧力媒体にはフッ素系オイルであるデムナム (ダイキン製) を用いた. 圧力測定には, デジタル圧力計C (VALCOM 製) を用いた. 圧力誤差は, ± 0.02 MPa である. 温度は, 3つのアルメル・クロメル熱電対 (チノー製K型) により検値した. 温度は, SUS製の本体の上部・下部に巻き付けた2つの板状ヒーターIに, 本体上部と下部に設置した2つの熱電対TC1とTC2を用いて, 温度コントローラーHにより制御した. 他の1つの熱電対TC3は, 試料温度の測定用であり, 本体中心部の圧力媒体に直接接触する位置に設置した. 温度誤差は ± 1 Kである. インコネル製ダイナミックペローズD (日本バルカー工業製) は, 外径28 mm, 内径14 mm, 長さ30 mmである. ペローズ伸長は ± 15 mmである. ペローズ内容積は, ペローズ標準長で約7 mlであるが, 圧縮させると約5 mlにまで減らすこ

とが可能である. ペローズ先端には鉄針Kを連結させた. 鉄針Kは, 差動トランスFの中心部を貫通している. 鉄針の位置を, 差動トランスと連動したマイクロメーターの値として読むことにより, ペローズの伸びを測定した.

2. 試料調製

メタノールおよびアルコールは特級試薬 (和光純薬工業製) であり, モレキュラーシーブス (3A) を入れ, 1晩以上放置した. その後, 蒸留を行い, 脱気した.

メタノール 水 ($x_M=0.3$) 及びエタノール 水 ($x_E=0.2$) 混合溶液は, 上で調製したアルコールと脱気したイオン交換水を用いて重量法により調製した.

3. 密度測定

ペローズ中にできるだけ少量の試料を入れるために, 手製の圧縮器を用いてペローズを縮めた. こ

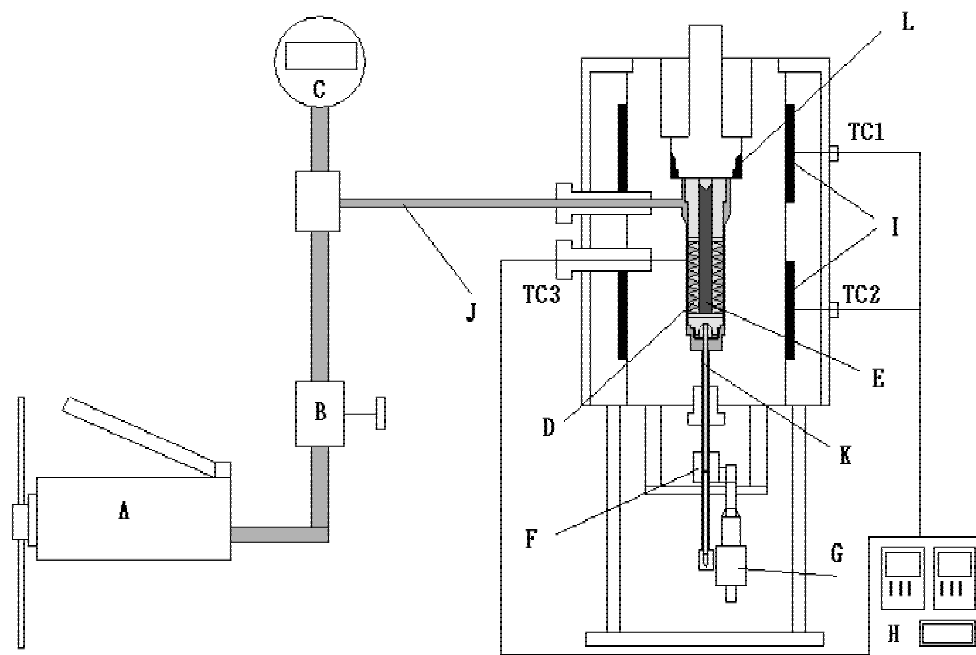


Fig.1 Block diagram of an apparatus of solution density measurement under high-temperature and high-pressure conditions.
 (A)Pump, (B)Valve, (C)Pressure gauge, (D)Bellows(INCONEL),
 (E)Sample liquid, (F)Differential transformer, (G)Micrometer,
 (H)Temperature controller, (I)Heaters, (J)Pressure medium(DEMNUM),
 (K)Iron bar, (L)Sealings(Teflon mixed with copper powder)

の状態を保ったままターボ分子ポンプを用いてベローズ内部を真空にした。次に、溶液試料を満たしたシリンジを用いて、ベローズ中に試料を注入した。

試料の満たされたベローズを本体の上部より装填した。この部位は銅リングと銅テフロンパッキングによりシールした。

所定の圧力に設定した後、所定温度まで加温した。セル温度が平衡に達するまで約30分間を要した。マイクロメーター値を5分おきに読み取り、マイクロメーター値が±0.01以内におさまった時の値を記録した。

結果と考察

1. 校正曲線

マイクロメーター値とベローズ体積の校正は、高温高压条件下における密度の文献値 [5] が得られるメタノールを用いて行った。測定温度圧力範囲は、それぞれ413~618 K, 2~10 MPaである。臨界定数は $T_c=513$ K, $P_c=7.85$ MPaである [5]。測定したマイクロメーター値と体積 (文献値) を Table 1に、その校正線を Fig. 2に示す。この校正曲線を用いて、種々の熱力学条件下で試料の体積を得た。試料の質量は、試料で満たしたベロー

Table 1 Density ρ^* , Volume V , and Micrometer Length L for Methanol at Various Thermodynamic States. ($P_r=P/P_c$, $T_r=T/T_c$, $T_c=513$ K, $P_c=7.85$ MPa)

P [MPa]	P_r	T [K]	T_r	ρ^* [g/cm ³]	V [cm ³]	L
23.6	3.00	563	1.10	0.449	7.87	35.377
47.1	6.00	618	1.20	0.497	7.10	32.795
62.8	8.00	618	1.20	0.549	6.43	28.545
78.5	10.0	563	1.10	0.585	6.04	26.277
62.8	8.00	463	0.903	0.601	5.87	24.840
15.7	2.00	463	0.903	0.626	5.64	22.995
23.6	3.00	463	0.903	0.645	5.48	22.288
39.3	5.00	463	0.903	0.671	5.26	21.171
31.4	4.00	413	0.805	0.711	4.96	19.710
39.3	5.00	413	0.805	0.720	4.90	19.398

* Quoted from Ref. 5.

ズ質量から空のベローズ質量を差し引くことにより求めた。

2. 水 アルコール溶液

メタノール ($x_M=0.3$) の測定温度圧力範囲は、それぞれ379~610 Kと10~50 MPaである。実験室で目視法により求めた臨界定数は、 $T_c=587$ K, $P_c=15.3$ MPaである。一方、水 エタノール ($x_E=0.2$) 混合溶液についての測定温度圧力範囲はそれぞれ373~633 Kと10~70 MPaである。臨界定数は、 $T_c=582$ K, $P_c=15.4$ MPaである。種々の熱力学条件において得られた各試料の密度を Tables 2と3にまとめた。

結 論

超臨界状態を含む高温および高压条件下において、溶液の密度測定装置を製作した。水-メタノール、及び水-エタノールの混合溶液の密度を373~633 Kおよび10~70 MPaにわたり測定することができた。

参考文献

- [1] 鈴木明, 水環境学会誌, 15, 862 (1992).
- [2] 生島豊, 高压力の化学と技術, 6, 24 (1997).
- [3] 山崎伸道, エネルギー・資源, 16, 187 (1995).
- [4] 財団法人産業廃棄物処理事業振興財団, 「PCB 処理技術ハンドブック」, ぎょうせい (1999).

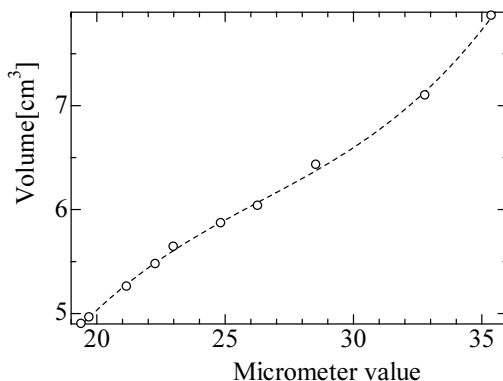


Fig.2 Calibration curve between bellows volume and micrometer values obtained by using methanol.

Table 2 Densities of the Methanol-Water Mixture ($x_M=0.3$) at Various Thermodynamic States. $T_C=587$ K and $P_C=15.3$ MPa

T [K]	P [MPa]	T_r	P_r	ρ [g/cm ³]
379	10.0	0.646	0.654	0.883
379	20.1	0.646	1.31	0.887
379	30.0	0.646	1.96	0.893
379	40.0	0.646	2.61	0.896
478	10.0	0.814	0.654	0.811
478	20.0	0.814	1.31	0.819
478	30.0	0.814	1.96	0.826
478	40.0	0.814	2.61	0.833
523	20.0	0.891	1.31	0.768
523	30.0	0.891	1.96	0.784
523	40.0	0.891	2.61	0.796
523	50.0	0.891	3.27	0.805
576	20.0	0.981	1.31	0.675
576	30.0	0.981	1.96	0.755
576	40.0	0.981	2.61	0.790
576	50.0	0.981	3.27	0.811
597	30.0	1.02	1.96	0.677
610	34.3	1.04	2.24	0.626
610	35.0	1.04	2.29	0.633

Table 3 Densities of the Ethanol-Water ($x_E=0.2$) Mixture at Various Thermodynamic States. $T_C=582$ K and $P_C=15.4$ MPa

T [K]	P [MPa]	T_r	P_r	ρ [g/cm ³]
373	10.0	0.641	0.654	0.921
373	15.0	0.641	0.980	0.926
373	20.0	0.641	1.31	0.934
373	25.0	0.641	1.63	0.939
373	30.0	0.641	1.96	0.946
409	10.0	0.703	0.654	0.854
409	15.0	0.703	0.980	0.862
409	20.0	0.703	1.31	0.870
409	25.0	0.703	1.63	0.876
409	30.0	0.703	1.96	0.882
466	10.0	0.801	0.654	0.742
466	15.0	0.801	0.980	0.753
466	20.0	0.801	1.31	0.762
466	25.0	0.801	1.63	0.768
466	30.0	0.801	1.96	0.777
523	15.0	0.899	0.980	0.510
523	20.0	0.899	1.31	0.516
523	25.0	0.899	1.63	0.521
523	30.0	0.899	1.96	0.526
573	15.0	0.985	0.980	0.402
573	20.0	0.985	1.31	0.449
573	25.0	0.985	1.63	0.471
573	30.0	0.985	1.96	0.485
613	30.0	1.05	1.96	0.382
613	35.0	1.05	2.29	0.421
613	40.0	1.05	2.61	0.447
613	45.0	1.05	2.94	0.464
613	50.0	1.05	3.27	0.478
633	40.0	1.09	2.61	0.381
633	45.0	1.09	2.94	0.414
633	50.0	1.09	3.27	0.438
633	55.0	1.09	3.59	0.454
633	60.0	1.09	3.92	0.468

[5] IUPAC INTERNATIONAL THERMODYNAMIC TABLES OF THE FLUID STATE, VOLUME 12: METHANOL, IUPAC Chemical Data Series No.38, Blackwell Scientific Publications, Oxford (1993).

謝 辞

本装置の製作に助言や討論を頂きました森吉孝教授（元徳島大学，現高温流体研究所），本装置を製作して頂いた光高圧機器（株）小泉光男様に感謝します．本研究の一部は，文部科学省科学研究費補助金（基盤研究（B）09440207）の援助により行われた．